



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

40b, 15

Gesuch eingereicht:

19. Juni 1954, 10 Uhr

Priorität:

Großbritannien, 19. Juni 1953

Patentschrift veröffentlicht: 30. September 1959

Patent eingetragen:

14. November 1959

## HAUPTPATENT

The General Electric Company Limited, London (Großbritannien)

## Verfahren zur Herstellung von Legierungen

Edward Charles Green, David John Jones und Wilfred Roberts Pitkin, Wembley (Großbritannien),  
sind als Erfinder genannt worden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen, deren Dichte mindestens 95% der aus den Komponenten theoretisch berechneten Dichte beträgt, die als mengenmäßige Hauptbestandteile Wolfram und/oder Molybdän aufweisen, sowie nach dem Verfahren hergestellte Legierungen.

In der folgenden Beschreibung wird insbesondere von erfindungsgemäßen Legierungen gesprochen, welche strukturmäßig aus verhältnismäßig großen Körnern der oder des Hauptbestandteils bestehen, eingebettet in einer Grundmasse, bestehend aus einer festen Lösung und/oder Dispersion der oder des Hauptbestandteils in andern Metallen, welche einen geringeren Anteil der betreffenden Legierung bilden, wobei eine derartige Legierung in der Hauptsache frei ist von hohlen Stellen, so daß ihre Dichte sich der theoretischen nähert, wie diese sich errechnet aus den Verhältniszahlen und Dichten der Legierungsbestandteile unter der Annahme, daß keine hohlen Stellen und keine Einlagerungen im Sinne von gegenseitiger Durchdringung vorhanden sind.

Die Erfindung bezieht sich nicht nur auf die Herstellung von sogenannten schweren Legierungen, deren Hauptbestandteil aus Wolfram besteht und deren Dichte höher ist als  $15 \text{ g/cm}^3$ , sondern auch auf die Herstellung von dichten Legierungen, bei welchen das Wolfram ganz oder teilweise durch Molybdän ersetzt ist, wodurch die Dichte selbstverständlich geringer wird, entsprechend der Zunahme des Molybdängehaltes. Schwere Legierungen der erwähnten Gattung, welche als geringere Bestandteile Nickel und Kupfer enthalten, sind schon beschrieben worden, beispielsweise in den englischen Patentschriften Nrn. 447567 und 497747, und dichte Legierungen, welche Molybdän als Hauptbestandteil neben Wolfram, und

ebenso, als geringere Bestandteile, Nickel und Kupfer enthalten, wurden in den englischen Patentschriften Nrn. 517442 und 531117 beschrieben.

Diese dichten Legierungen werden nach Verfahren hergestellt, wie sie in den oben erwähnten Schriften beschrieben sind und bei welchen die Verfahren der Metallpulver-Metallurgie angewendet werden, d.h. bei welchen die Legierungen hergestellt werden durch Mischung der Metallpulver in den erforderlichen Verhältnissen, durch Pressung des Pulvergemisches zu einer kompakten Masse mit nachfolgender Erhitzung dieser Masse auf eine Temperatur und während einer Zeit, daß sie gesintert wird zu einer Legierung, deren Dichte der nahezu theoretischen Dichte gleich kommt. Die so hergestellten Legierungen bestehen strukturmäßig, wie in den englischen Patentschriften Nr. 497747 und 531117 beschrieben, aus groben Körnern von Wolfram und/oder Molybdän, eingebettet in einer Grundmasse von Wolfram und/oder Molybdän, Nickel und Kupfer. Diese Struktur und die Tatsache, daß die Dichte der Legierung sich der theoretischen nähert, ist die Folge der Anwesenheit eines Metalles im legierungsbildenden Gemisch, dessen Schmelzpunkt unter demjenigen der oder des Hauptbestandteils, bestehend aus Wolfram und/oder Molybdän, liegt und in welchem, im geschmolzenen Zustande, die Hauptbestandteile in beschränktem Maße löslich sind, wobei die Erhitzung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die über dem Schmelzpunkt der so gebildeten Lösung liegt, so daß ein geringer Anteil an flüssiger Phase während des gesamten Sinterungsprozesses vorhanden ist. Die kleineren Körner der oder des Hauptbestandteils lösen sich in der flüssigen Phase auf und ein Teil des Wolframs und/oder des Molybdäns, der so gelöst worden ist, wird auf den gröberen Körnern abgelagert, wobei

dieses Verfahren während der Dauer der Sinterung fortgesetzt wird und ein Wachsen der Körner der oder des Hauptbestandteils und die Reduktion oder beträchtliche Vermeidung von hohlen Stellen in der Legierungsstruktur durch die Bildung einer Grundmasse in den Zwischenräumen der Körner, wie vorstehend erwähnt wurde, bewirkt. Bei den in den oben erwähnten Beschreibungen erläuterten Zusammensetzungen dichter Legierungen ist Nickel das Metall, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt als Wolfram aufweist und in welchem Wolfram bis zu einem gewissen Grade löslich ist. Wolfram ist in Kupfer unlöslich, löst sich aber in beschränkter Menge in der Kupfer-Nickel-Legierung, die sich beim Sintern bildet.

Diese oben beschriebene Wirkung wird sogar erreicht, wenn der während der Sinterung vorhandene Anteil an flüssiger Phase sehr gering ist, z. B. 1% (oder weniger) der Mischung.

Dichte Legierungen der oben beschriebenen Art sind besonders wertvoll für verschiedene Industriezwecke. Die dichten Legierungen eignen sich besonders gut zur Herstellung von gedruckten Teilen, d. h. Teilen von beträchtlicher Masse, die aber wenig Raum beanspruchen, wie etwa Gegengewichte für verschiedene Arten von Maschinen. Diese Legierungen sind besonders wertvoll für solche Zwecke, weil sie bearbeitet und verformt werden können und weil sie gewöhnlich gute mechanische Eigenschaften aufweisen, wie z. B. Zugfestigkeit. Für gewisse Zwecke ist es aber wünschenswert, daß der Metallteil sich mindestens um 1% dehnen kann, d. h. die Dehnung, welche bei Raumtemperatur in einem Zugfestigkeitsversuch erreicht wird, soll mindestens 1% der ursprünglichen Länge des Legierungskörpers betragen, und zwar nach jeder Richtung, da diese Eigenschaft sich in höheren Schlagwerten und höherem Widerstand gegen Bruch bei Einwirkung von Biegespannung auswirkt. Die schweren Legierungen bekannter Art wurden zuweilen mit einer Dehnungsfähigkeit von mehr als 1% erzeugt, aber man erkannte, daß ein solches Ergebnis bei Legierungen bekannter Art nicht stets erzielbar war.

Ein Zweck der vorliegenden Erfindung ist, durch Sinterung dichte Legierungen zu schaffen, deren mengenmäßige Hauptbestandteile aus Wolfram und/oder Molybdän bestehen und deren Zusammensetzung neu ist und von denen viele so hergestellt werden können, daß sie mindestens 1% Dehnung aufweisen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen gesinterten dichten Legierungen bestehen vorwiegend aus Wolfram und/oder Molybdän und enthalten in einem geringeren Anteil Eisen und Nickel und/oder Kobalt, wobei der Anteil an Wolfram und/oder Molybdän nicht weniger als 75% des Legierungsgewichtes ausmacht und die Zusammensetzung der übrigen Bestandteile derart ist, daß das Verhältnis des Gesamtgewichtes von Nickel und Kobalt zum Gewicht des Eisens im Bereich von 3:2 bis 3:1 liegt; die Legierungen können ferner einen Chromgehalt

aufweisen, der 15 Gew.% der Legierung nicht übersteigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung solcher Legierungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch der eben genannten Metalle in Form von Pulver in den angegebenen Gewichtsverhältnissen hergestellt und einem Druck von 790 bis 6300 kg/cm<sup>2</sup> ausgesetzt wird, worauf der Preßling in einer reduzierenden oder inerten Atmosphäre auf Sinterungstemperatur oder höher während einer Zeitspanne von  $\frac{1}{4}$  bis 1  $\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt wird, derart, daß eine Legierung gebildet wird, deren Dichte mindestens 95% der aus den Komponenten theoretisch berechneten beträgt. Sofern gewünscht, kann eine Vorsinterungsstufe eingeschaltet werden bei einer Temperatur, welche unter der Sinterungstemperatur liegt, damit der Preßling vor der Sinterung gehandhabt oder bearbeitet werden kann, ohne daß er auseinanderbricht oder zerkrümelt. Die Sinterungstemperatur wird für verschiedene Legierungen verschieden sein, in Abhängigkeit von den verwendeten Metallen und den Anteilsverhältnissen dieser Metalle. Ebenfalls wird die optimale Sinterungszeit zur Herstellung einer Legierung mit den erwünschten mechanischen Eigenschaften in gewissem Ausmaß variieren, je nach den verwendeten Beigabemetallen und deren Anteilverhältnis und je nach der Temperatur, bei welcher die Sinterung durchgeführt wird. Als Beispiel sei die Erzeugung einer Wolfram-Nickel-Eisen-Legierung von 80 bis 96 Gew.% Wolfram und von 4 bis 20 Gew.% Nickel und Eisen (in Mischungsverhältnissen von 3:2 bis 3:1) durch Sinterung bei einer Temperatur im Bereiche von 1420 bis 1480°C während  $\frac{1}{4}$  bis 1  $\frac{1}{2}$  Stunden angeführt.

Zur Vorbereitung der Ausgangsmischung von Metallpulvern für das Zusammenpressen und die Sinterung, wie oben beschrieben, fanden wir, daß es gelegentlich vorteilhaft ist, eine Mischung der Oxyde der Metalle in Pulverform vorzubereiten und diese Mischung auf den metallischen Zustand zu reduzieren durch Erhitzung in Wasserstoff, wonach das Erzeugnis der Reduktion in Pulverform übergeführt wird. Dieses Verfahren erleichtert die Bildung einer durch und durch intimen Mischung der Metallpulver.

Der Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Legierungen kann ganz aus Wolfram oder ganz aus Molybdän oder aus Mischungen oder Legierungen von Wolfram und Molybdän in jedem Verhältnis bestehen. Wolfram und Molybdän sind beide in begrenztem Maße in jedem der Metalle löslich, welche den geringeren Bestandteil bilden, wobei sie in jedem Falle eine Lösung bilden, deren Schmelzpunkt unter demjenigen des Hauptbestandteils liegt. Während des Sinterns der zusammengepreßten Mischungen von Metallpulvern bei der Herstellung der Legierungen ist eine gewisse Menge solcher flüssiger Phase vorhanden, wobei die niedrigste Temperatur, auf welche eine zusammengepreßte Mischung der Metallpulver erhitzt werden muß, damit die Sinterung stattfindet, welche Temperatur mit «Sinterungs-Tempe-

ratur» bezeichnet wird; die niedrigste Temperatur ist, bei welcher die flüssige Phase im Gleichgewicht ist mit der festen Phase, d.h. die niedrigste Temperatur, bei welcher, infolge des Prozesses von Lösung und Ablagerung des oben beschriebenen Hauptbestandteils, ein Gleichgewicht aufrechterhalten wird zwischen den beiden Phasen, so daß flüssige Phase stets vorhanden ist.

Da nach dieser Erfindung eine Legierung nicht unter 75% Wolfram und/oder Molybdän aufweist, wird der Anteil an flüssiger Phase bei der Sinterungstemperatur im allgemeinen nicht groß genug sein, daß die Wolfram- und/oder Molybdän-Körner während des Sinterns zur Auslockerung neigen, so daß eine gleichmäßige Verteilung von fester in der flüssigen Phase aufrechterhalten wird und die erzeugte Legierung in der Hauptsache eine gleichmäßige Zusammensetzung durch ihre ganze Masse hindurch aufweisen wird. Ferner werden diese Legierungen im allgemeinen während des Sinterns keiner Formveränderung unterworfen, wenn auch der geringste Prozentsatz an Wolfram und/oder Molybdän, welcher zulässig ist, damit die Masse während des ganzen Sinterns ihre Form beibehält, ohne Stützung durch ein fassendes Gefäß, selbstverständlich verschieden sein kann, je nach den Metallen, welche die betreffende Legierung neben dem oder den Hauptbestandteilen aufweist, denn das Verhältnis der bei der Sinterungstemperatur gebildeten flüssigen Phase wird für jede gegebene Zusammensetzung von der Löslichkeit des Hauptbestandteils in besagten Metallen abhängen.

Die übrigen Bestandteile neben Wolfram und/oder Molybdän bestehen aus Eisen, und Nickel und/oder Kobalt und gegebenenfalls Chrom, und diese Metalle werden vorzugsweise in solchen Verhältnissen verwendet, daß sie miteinander eine feste Lösung bilden. Man verwendet vorzugsweise Nickel. Der bevorzugte Bereich der Zusammensetzung von aus Wolfram und/oder Molybdän, Eisen und Nickel bestehenden Legierungen reicht von 80 bis 96% Wolfram und/oder Molybdän und von 4 bis 20% Eisen plus Nickel, wobei Gew.% gemeint sind. Um die vorteilhaftesten mechanischen Eigenschaften zu erzielen, haben wir gefunden, daß das Verhältnis von Nickel zu Eisen 3:2 bis 3:1 sein muß (in Gewichtseinheiten). Als Beispiel einer besonders nützlichen Reihe von Legierungen hoher Dichte und guten mechanischen Eigenschaften, besonders in bezug auf Längung (Längendehnung) ist die Reihe von Legierungen, welche aus 90 Gew.% Wolfram, 6 bis 7,5% Nickel und 4 bis 2,5% Eisen bestehen.

Wird der Mischung Chrom zugegeben, so wird es zusammen verwendet mit Eisen und mindestens einem der Metalle Nickel und Kobalt; denn ohne diese Metalle würde durch Zusatz von Chrom allein, welches einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt hat, die flüssige Phase bei einer Temperatur gebildet, welche beträchtlich höher liegt als diejenige, bei welcher sie gebildet wird, wenn Eisen und Nickel und/oder Kobalt vorhanden sind, so daß die Sinterungs-

temperatur unbequem hoch wäre. Überdies sind in gewissen Beziehungen die mechanischen Eigenschaften von Legierungen, die neben Wolfram und/oder Molybdän ausschließlich aus Chrom bestehen, nicht so gut wie diejenigen von Legierungen, welche Eisen und eines oder beide der Metalle Nickel und Kobalt enthalten. Die Beigabe von Chrom zu einer Legierung, entsprechend der Erfindung, kann aber gelegentlich vorteilhaft sein, da sich dadurch die Härte der Legierung erhöht.

#### Beispiel

Die Legierung besteht aus 90 Gew.% Wolfram, 7 Gew.% Nickel und 3 Gew.% Eisen. Die drei Metalle werden in diesen Mischungsverhältnissen in Form feinverteilter Pulver gemischt, wobei das Mischen teilweise in einem Schaufelmischer erfolgt und hierauf vervollständigt wird durch 24-stündiges Mahlen in einer Kugelmühle aus rostfreiem Stahl zwischen Karbidkugeln. Das in der Kugelmühle gemahlene Pulver wird mit einer Lösung von Paraffinwachs in Benzol gemischt, wobei das Verhältnis angenähert 30 cm<sup>3</sup> Wachs auf 1000 g Pulver beträgt. Das Benzol wird durch fortwährendes Umrühren der Mischung als Dampf abgeführt.

Das gewachste Pulver wird unter einem Druck von 790 kg/cm<sup>2</sup> zusammengepreßt, worauf die Preßlinge in einem Muffelofen auf vorerst 350 bis 400°C erhitzt werden, zwecks Entfernung des Wachses, und hierauf auf 950°C, zwecks Vorsinterung, auf welche die endgültige Sinterung bei 1440 bis 1460°C während  $\frac{1}{4}$  bis 1 Stunde erfolgt, wobei alle diese Erhitzungsstufen in Wasserstoff oder in einer inerten Atmosphäre erfolgen.

Das oben beschriebene, beispielsweise Verfahren kann in einigen Einzelheiten für die Herstellung einer Legierung der erwähnten Zusammensetzung oder von Legierungen verschiedener Zusammensetzungen abgeändert werden. So kann das Mahlen in einer Kugelmühle während einer kürzeren Zeit ausreichen, ferner kann das Wachsen, welches nur das Pressen in bekannter Art erleichtern soll, gewünschtenfalls unterbleiben; ferner kann der angewandte Druck auf Wunsch erhöht werden; das Vorsintern kann unterbleiben und das Sintern bzw. die Sinterungszeit und die Sinterungstemperatur können, wie oben erwähnt, variiert werden zur Herstellung verschiedener Legierungen, und schließlich kann die Abkühlung von der Sinterungstemperatur an variiert werden, nach Maßgabe der mechanischen Eigenschaften, die erwünscht sind, wie das weiter unten erklärt wird.

Die meisten der erfindungsgemäßen Legierungen, anders als diejenigen mit verhältnismäßig hohem Chromgehalt, sind gekennzeichnet durch eine Dehnungsfähigkeit von mindestens 1%, die in einigen Fällen sogar beträchtlich höher sein kann, z.B. bis etwa 20%. Diese verbesserte Dehnungsfähigkeit ist außerdem im allgemeinen nicht begleitet von einer nennenswerten entsprechenden Abnahme der Zugfestigkeit. Die Legierungen sind auch oft schmiegsamer bei beständigerer Zugfestigkeit, verglichen mit

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

vorher bekannten Schwerlegierungen, die Metalle enthalten, wie Kupfer, in welchen Wolfram und Molybdän unlöslich sind. Ferner können die Legierungen im allgemeinen leichter maschinell bearbeitet und gewöhnlich leicht in kaltem Zustande verformt werden. Die Erzielung solcher Kaltverformungseigenschaften bedeutet einen wichtigen Fortschritt gegenüber den vorher bekannten Schwerlegierungen, welche nur bei Temperaturen über 300°C verformt werden können, wie in der englischen Patentschrift Nr. 521 012 erläutert wird.

Die mechanischen Eigenschaften jeder spezifischen erfindungsgemäßen Legierung, im besonderen deren Dehnungsfähigkeit, sind abhängig von einer Anzahl Faktoren, so daß diese Eigenschaften je nach der Zusammensetzung der Legierung und entsprechend einiger Verfahrenseinzelheiten in der Herstellung der Legierung variieren.

Bezüglich der Auswirkung von Zusammensetzungsvariationen auf die mechanischen Eigenschaften sei vorerst festgestellt, daß die Dehnungsfähigkeit abnimmt im Verhältnis, wie der Gehalt an Wolfram und/oder Molybdän in der Legierung zunimmt. Ist der Anteil an Wolfram und/oder Molybdän größer als 96 Gew.%, so ist die Dehnung gewöhnlich kleiner als 1% und dementsprechend ist diese Ziffer von 96% die obere Grenze des Anteils des Hauptbestandteils im bevorzugten Bereich der Zusammensetzungen. Ebenso sinkt die Dehnungsfähigkeit bei Zugabe von Chrom zur Legierung und sinkt um so mehr, je höher der Anteil von Chrom steigt. Wenn daher gewünscht wird, daß Chrom zur Legierung zugegeben werde zwecks Erhöhung ihrer Härte, so muß die unerwünschte Verringerung der Dehnungsfähigkeit gegen den Vorteil höherer Härte aufgewogen werden.

Bezugnehmend auf die Auswirkung von Variationen in den Herstellungsbedingungen ist zu sagen, daß die beim Sinterungsprozeß angewandte Temperatur verhältnismäßig geringen Einfluß hat auf die mechanischen Eigenschaften, vorausgesetzt, daß sie hoch genug ist, um eine vorhandene flüssige Phase gegen die feste Phase im Gleichgewicht zu halten. Die Sinterungszeit wirkt sich weit entschiedener aus, indem die Dehnungsfähigkeit gewöhnlich eine markante Zunahme mit zunehmender Zeit aufweist, während die Streckgrenze, welche als Spannung definiert wird, die bei einem Zugfestigkeitsversuch auftritt und bei welcher eine ausgiebige plastische Verformung unter konstantem Zug eintritt, anscheinend sich nicht regelmäßig mit der Änderung der Sinterungszeit ändert; hingegen wächst die endgültige Zugfestigkeit, d.h. die beim höchsten Punkt der Streckkurve angewandte Zugkraft, gewöhnlich mit zunehmender Sinterungszeit.

Die Dichte einer erfindungsgemäßen Legierung steigt deutlich bei zunehmender Temperatur, bei welcher der Preßling erhitzt wird, was üblich ist bei der Herstellung von dichten Legierungen, und zwar bis zur Sinterungstemperatur (wie sie vorstehend definiert worden ist); aber vorausgesetzt, daß die

Temperatur hoch genug ist, um das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase sicherzustellen, ist Veränderung der Sinterungstemperatur und Veränderung der Sinterungszeit über den Bereich von 1/4 bis 1 1/2 Stunden hinaus nur von verhältnismäßig geringem Einfluß auf die Dichte, welche auf alle Fälle unter diesen Bedingungen sich der theoretischen Dichte nähert. Die Größe der Wolfram- und/oder der Molybdän-Teilchen, welche bei der Herstellung einer Legierung verwendet werden, wirkt sich ebenfalls auf die Dichte aus. Diese Teilchengröße schwankt im allgemeinen im Bereiche von 1 bis 3 Tausendstel Millimeter. Die Auswirkung der Temperatur, bei welcher der Preßling erhitzt wird, auf die Dichte einer Legierung der Zusammensetzung von 90% Wolfram, 7% Nickel, 3% Eisen ist in der folgenden Tabelle angegeben, welche die Dichten von Legierungen angibt, die bei Temperaturen über einen Bereich von 1000 bis 1500°C erhitzt wurden:

Tabelle 1

Temperatur in °C	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
1000	9,67
1200	11,72
1300	13,19
1400	16,33
1440	16,86
1460	16,86
1500	16,90

Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen, besonders deren Dehnung, werden in beträchtlichem Ausmaß beeinflusst durch die Geschwindigkeit, mit welcher Legierungen von der Sinterungstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die Abkühlung der Legierung nach Abschluß des Sinterungsprozesses kann entweder dadurch herbeigeführt werden, daß die gesinterten Preßlinge nach einem kalten Teil des Ofens, welcher von einem wassergekühlten Mantel umgeben sein kann, geschoben werden oder einfach im Ofen in der Lage belassen werden, in der sie gesintert wurden, so daß sie zusammen mit dem Ofen auskühlen können. Die erstere dieser Abkühlmethoden wird im folgenden mit «Raschkühlung» und die zweite mit «Langsamkühlung» bezeichnet. Wir haben festgestellt, daß die Dehnungsfähigkeit jeder gegebenen Legierung, welche bei einer gegebenen Temperatur und während einer gegebenen Zeit gesintert wurde, beträchtlich höher ist, wenn sie nach dem langsamen Verfahren abgekühlt worden war, als wenn nach der raschen Methode gekühlt wurde, wobei diese Auswirkung sich besonders zeigte, wenn die Legierung ziemlich lang gesintert worden war, z.B. während einer Stunde oder noch länger.

Die Auswirkung der Sinterungstemperatur und -zeit sowie der Geschwindigkeit der Abkühlung auf die Dichte und die mechanischen Eigenschaften einiger Legierungen, welche dieser Erfindung entsprechen,

ist in den Tabellen 2 bis 4 nachfolgend wiedergegeben, wobei die Zusammensetzung und die theoretische Dichte der jeweiligen Legierung oben in jeder Tabelle angegeben sind. Die Stäbe, welche für die Versuche, deren Ergebnisse in diesen Tabellen aufgeführt sind, verwendet wurden, waren Zugversuchsstäbe der normalen Prüflänge von 11,35 mm und vom Durchmesser von 3,2 mm bis 3,21 mm, wobei der Querschnitt 7,11 mm<sup>2</sup> betrug. Diese Stäbe wurden aus Stäben rechteckigen Querschnittes maschinell hergestellt, welche durch Sinterung der entsprechenden Legierungen in Wasserstoff während der in den Tabellen angegebenen Zeiträumen hergestellt worden waren und von der Sinterungstemperatur auf Raumtemperatur ent-

weder nach der raschen Methode oder nach der langsamen abgekühlt wurden, wie in den Tabellen angegeben.

Wie oben angedeutet und in den Tabellen 2 bis 4 aufgeführt, können die Legierungen erfindungsgemäß derart hergestellt werden, daß sie eine Dichte aufweisen, die der theoretischen sehr nahe kommt; dies ist auch der Fall, wenn der Anteil an Wolfram und/oder Molybdän je nachdem sehr hoch, z. B. 96% oder noch höher ist, wobei die Erzielung so hoher Dichten durch die Verwendung von Eisen und mindestens einem der Metalle Nickel oder Kobalt sowie gegebenenfalls Chrom, als geringerer Bestandteil, erleichtert wird.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Legierung: Wolfram 90%, Nickel 7,0%, Eisen 3,0%; theoretische Dichte: 17,15

	Sinterungsverhältnisse		Dichte Gramm je cm <sup>3</sup>	Bruch- festigkeit in kg/cm <sup>2</sup>	Streck- grenze in kg/cm <sup>2</sup>	Dehnung in %	Abkühlungs- tempo	
	Temperatur °C	Zeit Min.						
	1420	15	17,06	7183	6614	1,32	rasch	
	1420	30	17,01	7496	6614	1,83	»	
	1420	60	17,03	7937	6804	4,35	»	
	1430	15	17,04	6931	6347	1,05	»	
	1430	30	17,00	7433	6804	1,68	»	
	1430	60	17,03	8946	6804	7,1	»	
	1440	15	17,04	7433	6931	1,5	»	
	1440	30	17,05	7560	6679	3,18	»	
	1440	60	17,03	8443	6553	7,0	»	
	1450	15	17,04	7308	6363	1,61	»	
	1450	30	17,04	7308	6679	2,12	»	
	1450	60	17,05	7056	6363	1,70	»	
	1460	15	17,07	6961	6427	1,61	»	
	1460	30	17,09	7750	6804	2,17	»	
	1460	60	17,03	8693	6993	7,5	»	
	1420	15	17,06	7118	6553	0,87	langsam	
	1420	30	17,01	8190	6553	4,0	»	
	1420	60	17,03	9386	6740	16,0	»	
	1430	15	17,02	8190	6111	4,7	»	
	1430	30	17,04	11090	8315	10,4	»	
	1430	60	17,05	9577	6868	22,2	»	
	1440	15	17,03	7875	6931	3,9	»	
	1440	30	17,03	8693	6301	7,9	»	
	1440	60	17,05	9324	6804	18,8	»	
	1460	15	17,08	8820	7118	7,75	»	
	1460	30	17,01	9512	6331	20,40	»	
	1460	60	17,05	9512	5639	20,90	»	

Tabelle 3

Zusammensetzung der Legierung: Wolfram 93%, Nickel 4,9%, Eisen 2,1%; theoretische Dichte: 17,75

60

65

70

75

80

Tabelle 4

Zusammensetzung der Legierung: Wolfram 95%, Nickel 3,5%, Eisen 1,5%; theoretische Dichte: 18,18

85

90

95

Die Kaltverformungseigenschaften einer erfindungsgemäßen Legierung werden nun beispielsweise beschrieben. Die in Betracht gezogene Legierung ist diejenige, welche aus 90% Wolfram, 7% Nickel und 3% Eisen besteht und nach einer Arbeitsweise hergestellt worden ist, ähnlich der oben beispielsweise beschriebenen. Einige Probestücke dieser Legierung wurden als rechteckige Platten erzeugt, mit einer endgültigen Sinterungsdicke von etwa 3,2 mm und einer Fläche von 153×38 mm. Diese Platten, von denen nach dem Sintern einige rasch, einige langsam abgekühlt wurden, konnten alle kalt gewalzt werden zu Blechen von entweder 457 bis 610 mm Länge auf 51 bis 63,5 mm Breite oder von 152 mm Länge auf 101,5 bis 152 mm Breite, je nachdem sie quer- oder längsgewalzt wurden. Während des Walzens erhöhte sich die Härte der Legierung von 330 V.P.N. (Vickers Pyramid Number) auf 520 V.P.N. Das Walzen wurde in einigen Stufen vorgenommen, und nach jeder Walzstufe wurde geglüht durch Erhitzen der Legierung

auf 1440 bis 1460°C, wobei nach jeder Stufe des Walzens eine Querschnittsverminderung von 60% sich als möglich erwies.

Bei weiteren Kaltverformungsversuchen, die mit einer Legierung aus 90% Wolfram, 7% Nickel und 3% Eisen durchgeführt wurden, zeigte es sich, daß ein Stab von 8,255 mm Breite und 3,48 mm Dicke sich vollkommen um einen Rundstab von 12,7 mm  $\varnothing$  biegen ließ und ein Stab von 3,48 mm Dicke kalt auf 1,22 mm Dicke herunterwalzen ließ, ohne daß die Kanten rissig wurden. Diese Legierung war auch leicht maschinell bearbeitbar und sah nachher gut aus (feine bearbeitete Fläche).

Kaltwalzversuche, ausgeführt mit Legierungen von 75,95% Wolfram, ergaben, daß alle Legierungen mit 90 oder weniger Prozenten Wolfram leicht mit 60% Querschnittsverminderung gewalzt werden konnten bei Zwischenausglühungen, aber Legierungen von 95% Wolfram konnten nur auf 30% Querschnitts-